第30卷 第1期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 1
2016年1月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH January 2016

# 高Fe含量FeCuNbSiB系非晶/纳米晶合金制备及其磁性研究*

王 葛[1] 鲍金锋[1] 王兴华[2,3] 陈玉鹤[1] 周富伟[1] 李 强[1,3]

1. 燕山大学 国家冷轧板带装备及工艺工程技术研究中心 秦皇岛 066004
2. 天津大学材料科学与工程学院 天津 300072
3. 河北工业大学材料科学与工程学院 天津 300401

**摘 要** 研究了过渡金属元素(Zr, Nb, Mo)和Cu元素对$Fe_{78}Si_9B_{13}$合金系非晶形成能力、热稳定性和磁性的影响; 在$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$合金的基础上, 通过逐步提高Fe含量, 利用单辊甩带法制备$Fe_{(76+x)}Cu_1Nb_3Si_{(11-x)}B_9$($x$=0, 2, 4)和$Fe_{(79+x)}Cu_1Nb_2Si_{(6-x)}B_{12}$($x$=0, 2, 4)非晶/纳米晶合金薄带; 利用XRD、DSC、TEM和VSM研究了高Fe含量Fe-Cu-Nb-Si-B系非晶/纳米晶合金的微观结构和磁性, 并通过添加Nb元素优化了高Fe含量合金的磁性。研究结果表明: Zr和Nb元素的添加能明显提高$Fe_{78}Si_9B_{13}$合金的非晶形成能力和热稳定性; 高Fe含量的Fe-Cu-Nb-Si-B系纳米晶合金为典型的非晶/纳米晶双相结构, 合金的饱和磁化强度$M_s$>180 emu/g, 且合金的矫顽力$H_c$在2Oe-9Oe之间, 具有良好的软磁性能; Nb元素能显著细化Fe-Cu-Nb-Si-B系合金晶粒尺寸, 从而能显著降低合金的矫顽力, 改善合金的软磁性能; 当Fe含量在80%-83%(原子百分比, 下同)之间时, 合金具有良好的软磁性能, 但当Fe含量达到85%时, 会有$Fe_2B$、$Fe_3B$相析出, 从而显著恶化其软磁性能。

**关键词** 金属材料, 非晶/纳米晶合金, 非晶形成能力, 饱和磁化强度, 矫顽力

**分类号** TB332, TG132.2+7 文章编号 1005-3093(2016)01-0038-07

# Preparation and Magnetic Properties of Amorphous- and Nanocrystalline-alloys of FeCuNbSiB with high Fe-content

WANG Ge[1] BAO Jinfeng[1] WANG Xinghua[2,3] CHEN Yuhe[1] ZHOU Fuwei[1] LI Qiang[1,3**]

*1. National Engineering Research Center for Equipment and Technology of Cold Strip Rolling, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*

*2. College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*

*3. College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China*

*Supported by the National Science and Technology Support Project of China No.2013BAE08B01, the Major State Basic Application Research Development Project of Hebei No.13961001D and the Basic and Frontier Applied Technology Project of Tianjin No.14JCZDJC38600.

Manuscript received July 22, 2015; in revised form September 26, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (022)60436888, E-mail: liqiang@hebut.edu.cn

**ABSTRACT** The effect of transition metal elements, such as Zr, Nb, Mo and Cu on the amorphous forming ability, thermal stability and magnetic propertywere investigated for the $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy.By varying the Fe content of the $Fe_{74}Cu_1Si_{13}B_9Nb_3$amorphous alloy, two series alloys, i.e. $Fe_{(76+x)}Cu_1Nb_3Si_{(11-x)}B_9$($x$=0, 2, 4) and $Fe_{(79+x)}Cu_1Nb_2Si_{(6-x)}B_{12}$($x$=0, 2, 4) amorphous- and nanocrystalline-alloyswere prepared and finally their ribbons were producedby melt-spinning.The microstructures and magnetic properties of the prepared ribbonswere investigated by XRD, DSC, TEM and VSM etc. and the soft magnetic properties ofthe high Fe content alloyswere optimized by increasing the content of Nb.The results showed that theelements of Zr and Nb can effectively improve the amorphous forming ability and thermal stability of

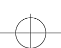
* 国家技术支撑计划项目子课题2013BAE08B01, 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目13961001D和天津市应用基础与前沿技术研究项目14JCZDJC38600资助。

2015年7月22日收到初稿; 2015年9月26日收到修改稿。

本文联系人: 李 强, 教授

DOI:10.11901/1005.3093.2015.417





$Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloys; A seriesFe-Cu-Nb-Si-B amorphous- and nanocrystalline-alloys with Fe content >80% (atomic fraction) were successfully prepared, themicrostructures of which are typically composed of dual amorphous- and nanocrystalline-phase. Their saturation magnetizations $B_s$ are larger than 180emu/g and coercivitiesH$_c$are between 2Oe and 9Oe, which means the alloys exhibit a good soft magnetic property. Thecoercivity would be reducedsince the grain size would be refined and thus the soft magnetic properties would be significantly improved as the Nbcontent increases. When the Fe content is between 80% (atomic fraction) and 83% (atomic fraction), the alloyswould exhibit an excellent soft magnetic property but when the Fe content comes to 85% (atomic fraction), phases of $Fe_2B$ and $Fe_3B$ would be precipitated that would furiouslydeterioratethe soft magnetic properties of the alloys.

**KEY WORDS** metallic materials, amorphous and nanocrystalline alloy, amorphous forming ability, saturation magnetization, coercivity

Fe基非晶合金的饱和磁感应强度和磁导率很高, 同时具有较低的矫顽力和较低的铁损耗, 是性能优良的软磁功能材料, 非常适合用来制作变压器铁芯等各种磁性元器件[1-3]。

1988年, Yoshizawa[4]等将含有Cu、Nb的Fe-Si-B系非晶合金薄带进行退火处理后, 得到15 nm左右的细小晶粒($\alpha$-Fe(Si)相)均匀分布在其非晶基体上的非晶/纳米晶结构, 具有优异的软磁性能, 被命名为FINEMET。随后, 人们利用V、Cr、W、Mo等替代Nb元素, 将该合金系发展成Fe-Si-B-Cu-$M$ ($M$=Nb, V, Cr, W, Mo等)系合金。如, 张延忠等[5]用低成本的V、W、Cr、Mo等元素替代Nb元素, 制备出成本更低但仍保持良好软磁性能的FINEMET合金; 后来, Yoshizawa[6]又通过提高Fe元素含量并适当调整其它元素含量, 制备出了软磁性能更加优异的$Fe_{77}Cu_{0.6}Nb_{2.6}Si_{11}B_9$合金, 其饱和磁感应强度$B_s$高达1.45T, 在频率为1 kHz下的相对磁导率高达$15\times10^4$。

虽然各国学者对Fe-Cu-Si-B-$M$系合金研究较多, 然而大多为Fe含量<80%的低Fe含量合金, 而对高Fe含量(>80%)合金的研究较少。为进一步提高合金的饱和磁感应强度, 可在Fe-Cu-Nb-Si-B合金系的基础上, 通过提高Fe元素含量并适当调整其它元素含量, 以制备出具有高饱和磁感应强度的Fe基非晶/纳米晶合金软磁材料。

为此, 本文主要利用单辊甩带法, 通过元素替代、掺杂和提高Fe元素含量的方法, 以期制备出软磁性能更加优异的Fe-Cu-Nb-Si-B系非晶/纳米晶合金, 并研究其非晶形成能力、微观组织结构、热稳定性和软磁性能等。

## 1 实验方法

将纯度为99.5%的Fe粉和99.9%的Cu、Zr、Nb、Mo、Si、B粉(50 $\mu$m), 按原子百分比配置成$Fe_{74}Cu_1Si_{13}B_9M_3$($M$=Zr, Nb, Mo)、$Fe_{(76+x)}Cu_1Nb_3Si_{(11-x)}B_9$ ($x$=0, 2, 4)和$Fe_{(79+x)}Cu_1Nb_2Si_{(6-x)}B_{12}$($x$=0, 2, 4)后。在高纯氩气保护下利用行星式球磨机均匀混料, 然后在高温下通过热压烧结制备成块, 最后使用WK-1型单辊甩带设备制备成宽度约为2 mm、厚度为约30 $\mu$m的合金薄带。

将所制备的合金带利用X射线衍射仪(XRD, D/max-2500/PC型, Cu靶$K\alpha$射线源, $\lambda$=0.154056 nm, 扫描范围为20°−80°, 速度为4°/min)对样品进行物相分析; 利用透射电镜(JEOL JEM-2100型)分析样品的微观结构; 采用差示扫描量热仪(DSC, NETZSCH-STA499C型)测量合金薄带的各种特征温度参数, 其温度测量范围为20℃−1300℃, 升温速率为40℃/min; 利用振动样品磁强计(VSM, Lakeshore-7407)测试样品的磁学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 过渡金属元素和Cu对Fe-Si-B合金的影响

图1为在$Fe_{78}Si_{13}B_9$合金中添加Zr、Nb、Mo和Cu元素后所制备的合金薄带的XRD图。

由图1可以看出, 原始合金$Fe_{78}Si_{13}B_9$的XRD衍射图在2$\theta$=45°和2$\theta$=60°处均有尖锐的衍射峰, 添加Cu和Zr、Nb、Mo后, 在合金XRD图谱中衍射峰的强度明显降低, 衍射峰明显宽化; 其中在$Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$和$Fe_{74}Cu_1Mo_3Si_{13}B_9$合金的XRD图中, 其非晶相漫散射峰上出现一极小的晶体相衍射峰, 通过对该衍射峰的分析, 可确定为$\alpha$-Fe(Si)相, 其晶粒尺寸约为40 nm, 说明该合金是非晶和纳米晶复合材料。而添加Zr、Nb和Cu元素的$Fe_{74}Cu_1Zr_3Si_{13}B_9$和$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$合金中只有非晶所特有的漫散射峰, 并未出现晶体结构的尖锐衍射峰, 说明这两种合金几乎为完全非晶态。

由此可见, 添加微量Zr、Nb和Cu元素能够抑制快淬薄带中晶化相的析出, 从而提高合金的非晶形成能力。

图2给出了$Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$、$Fe_{74}Cu_1Zr_3Si_{13}B_9$和$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$三种合金薄带的DSC曲线, 表1给出了其各种特征温度和表征非晶形成能力(GFA)的参数, 如过冷液相区宽度△$T_x$和约化玻璃转变温度

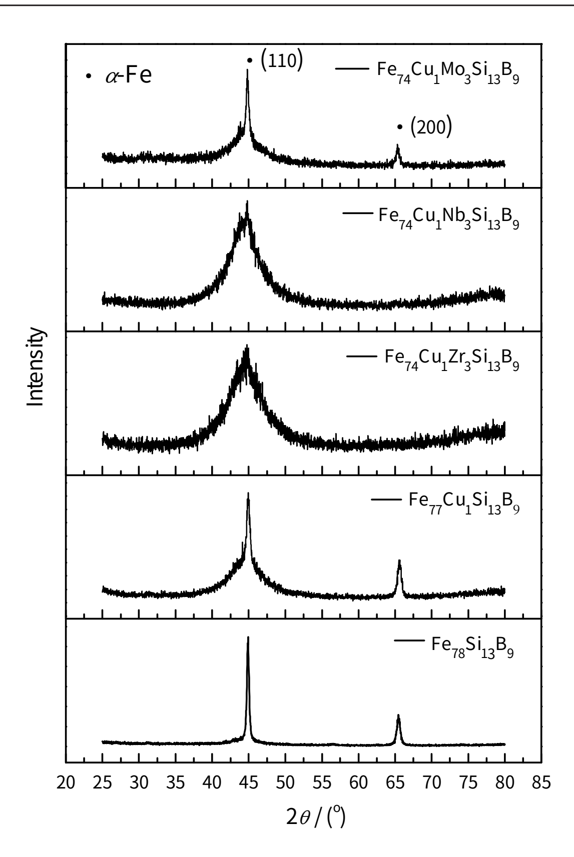



**图 1** $Fe_{78}Si_{13}B_9$中添加Zr、Nb、Mo和Cu合金薄带XRD图谱

**Fig.1** XRD curves of alloys added Zr, Nb, Mo or Cu to $Fe_{78}Si_{13}B_9$

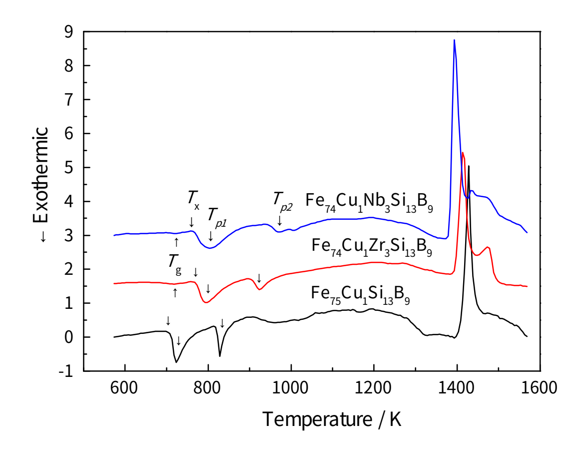



**图 2** $Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$、$Fe_{74}Cu_1M_3Si_{13}B_9$($M$=Zr、Nb)合金DSC曲线

**Fig.2** DSC curves of $Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$、$Fe_{74}Cu_1Si_{13}B_9M_3$($M$=Zr、Nb)

$T_{rg}$($T_m$/$T_g$)等。

由图2可以看出，这三种合金均具有明显的晶化放热峰，而且均基本出现两次晶化过程，其中$Fe_{74}Cu_1Zr_3Si_{13}B_9$和$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$合金中还出现了玻璃转变吸热过程；Zr、Nb元素的添加，会使合金的起始晶化温度($T_x$)和晶化峰值温度($T_p$)向高温方向偏移，并使其熔化温度($T_m$)和液相线温度($T_l$)向低温区偏移。对于某一特定合金系，其玻璃转变温度($T_g$)对成分依赖性较小，而其熔化温度($T_m$)随成分变化显著。添加Zr、Nb元素后，合金的熔化温度$T_m$降低，根据Turnbull[7]提出的约化玻璃转变温度准则可知，$T_{rg}$越大合金的玻璃形成能力越强，因此当$T_m$变小时，$T_{rg}$则变大，这样熔体在冷却过程中就越容易穿过$T_g$与$T_l$温度区间而不发生晶化，使非晶形成能力增加。添加Zr和Nb元素，合金的起始晶化温度$T_x$和晶化峰值温度$T_p$均明显增大。由于非晶的热稳定性与$T_x$、$T_p$直接相关，如果合金的$T_x$、$T_p$增加，则合金会在更高的温度发生晶化，从而提高合金抗晶化而保持非晶态的能力，稳定性增加。因此，Zr、Nb元素的添加能明显提高Fe-Si-B系合金的非晶形成能力和热稳定性。

图3和表2分别为上述5种合金薄带的VSM曲线和磁性参数。由图3和表2可以看出，所有合金薄带均具有良好软磁材料的内禀磁性能。在$Fe_{78}Si_{13}B_9$合金系中添加Zr、Nb、Mo和Cu元素后，合金的磁学性能发生了较大改变；添加Cu元素后，使合金的饱和磁化强度由$Fe_{78}Si_{13}B_9$的157.79 emu/g提高到$Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$的171.70 emu/g；而在$Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$合金的基础上再添加Zr、Nb、Mo元素后，合金的饱和磁化强度又有所降低。

由于合金的饱和磁化强度为组织和结构的不敏感量，主要与合金的成分，铁磁相的性质、数量和Fe原子间距等有关[8]，因此大体上来说，合金中铁磁性元素含量越少，其饱和磁化强度越低。在$Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$的基础上添加Zr、Nb、Mo元素后，会造成单位体积内铁磁相的减少，导致铁磁交换耦合作用的减弱，从而使合金的$M_s$降低；然而，在$Fe_{78}Si_{13}B_9$

**表1** 合金的特征温度($T_g$, $T_x$, $T_{p1}$, $T_{p2}$, $T_m$, $T_l$)和GFA参数($\Delta T_x$, $T_{rg}$)

**Table 1** Characteristic temperatures ($T_g$, $T_x$, $T_{p1}$, $T_{p2}$, $T_m$, $T_l$) and GFAparameters ($\Delta T_x$, $T_{rg}$) of alloys

| Sample | $T_g$(K) | $T_x$(K) | $T_{p1}$(K) | $T_{p2}$(K) | $T_m$(K) | $T_l$(K) | $\Delta T_x$(K) | $T_{rg}$($T_g$/$T_m$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$ | — | 711.4 | 723.0 | 828.0 | 1428.8 | 1496 | — | — |
| $Fe_{74}Cu_1Zr_3Si_{13}B_9$ | 720.9 | 772.5 | 795.3 | 923.7 | 1384.2 | 1518 | 51.6 | 0.521 |
| $Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ | 708.6 | 755.9 | 805.8 | 969.4 | 1373 | 1511 | 47.3 | 0.516 |

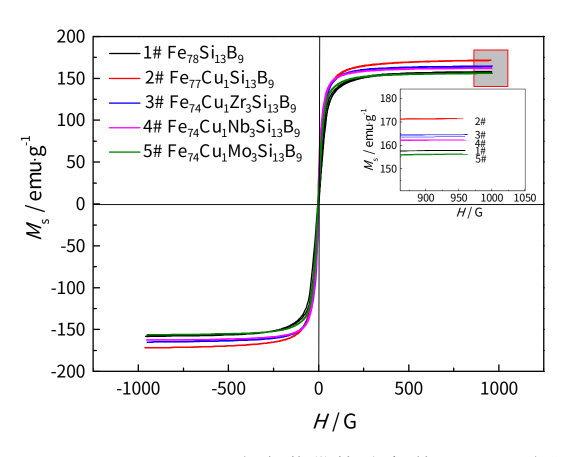



图 3　$Fe_{(77-x)}Cu_1M_xSi_9B_{12}$合金薄带快淬条件下M-H磁滞回线图

**Fig.3** M-H hysteresis loops of $Fe_{(77-x)}Cu_1M_x\ Si_9B_{12}$ alloys

表 2 $Fe_{(77-x)}Cu_1M_xSi_{13}B_9$合金薄带的磁性参数

**Table 2** Magnetic parameters of $Fe_{(77-x)}Cu_1M_x\ Si_{13}B_9$

| Sample | $M_s$(emu/g) | $H_c$(Oe) | $M_r$(emu/g) |
|---|---|---|---|
| $Fe_{78}Si_{13}B_9$ | 157.79 | 2.66 | 8.02 |
| $Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$ | 171.70 | 2.29 | 9.84 |
| $Fe_{74}Cu_1Zr_3Si_{13}B_9$ | 164.64 | 2.21 | 16.51 |
| $Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ | 162.69 | 2.14 | 14.00 |
| $Fe_{74}Cu_1Mo_3Si_{13}B_9$ | 156.37 | 2.17 | 9.31 |

中添加Cu元素使合金的$M_s$提高, 其原因可能是当原子半径较大的Cu加入后, 会使合金中Fe原子间平均原子间距变小[9], Cu元素的原子核外d层电子会影响Fe原子核外电子云的交换作用, 引起Fe原子对电子云重叠区的变化, 产生的交换能使相邻未被抵消的原子磁矩同向排列[10], 使Fe-Fe原子对的平均原子磁矩增大, 从而引起其$B_s$的提高。

### 2.2 Fe含量的提高对合金薄带结构和磁性的影响

由前述分析可知, $Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$合金薄带为典型的非晶结构, 其合金呈现典型的软磁材料内禀磁性能。为了进一步提高其饱和磁化强度, 在$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$合金的基础上, 通过提高Fe含量, 并适当调整其它元素的含量, 制备出$Fe_{(74+x)}Cu_1Nb_3Si_{(13-x)}B_9$($x$=2, 4, 6)、$Fe_{(79+x)}Cu_1Nb_2Si_{(6-x)}B_{12}$($x$=0, 2, 4)和$Fe_{85}Cu_1Nb_2Si_2B_{10}$7种合金薄带, 并研究这些高Fe含量合金薄带的磁学性能。

图4和图5分别给出了上述各合金薄带的XRD图谱。由图4可以看出, 当Fe含量为74%时, 合金薄带基本为完全非晶态结构; 当Fe含量为76%时, 合金XRD图谱在2$\theta$=45°处出现漫散峰, 同时在2$\theta$=65°出现细小尖锐衍射峰, 说明在合金非晶相基体中开始有少量晶体相的析出, 但合金主要以非晶相为主; 当Fe含量提高到78%和80%时, 在2$\theta$=45°和2$\theta$=65°

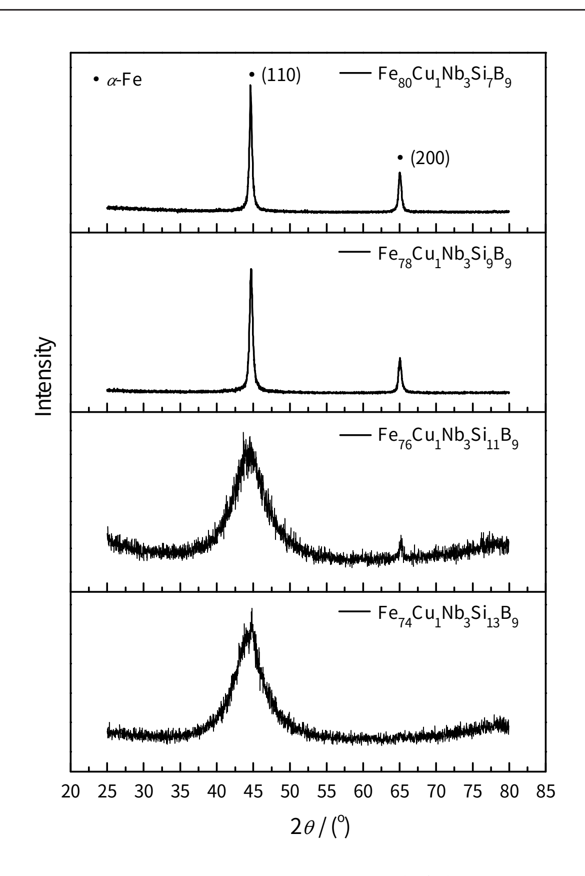



图 4 $Fe_{(74+x)}Cu_1Nb_3Si_{(13-x)}B_9$($x$=0, 2, 4, 6)合金的XRD图

**Fig.4** XRD curves of $Fe_{(74+x)}Cu_1Nb_3Si_{(13-x)}B_9$($x$=0, 2, 4, 6)

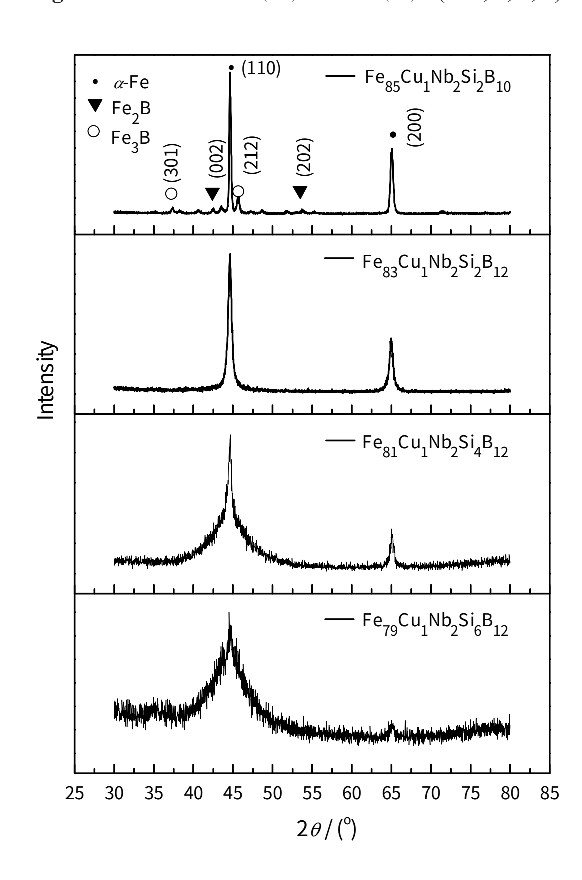
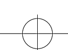



图 5　$Fe_{85}Cu_1Nb_2Si_2B_{10}$和$Fe_{(79+x)}Cu_1Nb_2Si_{(6-x)}B_{12}$($x$=0, 2, 4)合金的XRD图

**Fig.5** XRD curves of $Fe_{85}Cu_1Nb_2Si_2B_{10}$ and $Fe_{(79+x)}Cu_1Nb_2Si_{(6-x)}B_{12}$ ($x$=0, 2, 4)



处分别出现晶体相衍射峰, 表明此时合金主要是由晶体相为主。

由图5可以看出, $Fe_{79}Cu_1Nb_2Si_6B_{12}$合金的XRD图在$2\theta$=45°处具有非晶相漫散射峰, 没有明显的晶体相衍射峰出现, 说明合金薄带主要由非晶相构成; $Fe_{81}Cu_1Nb_2Si_4B_{12}$、$Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$衍射峰同时在$2\theta$=45°和$2\theta$=65°分别出现$\alpha$-Fe(Si)相的(110)和(200)晶面衍射峰, 不存在其它晶体相衍射峰, 表明合金都只有单一的$\alpha$-Fe(Si)晶体相析出, 且$Fe_{81}Si_1Nb_2Si_4B_{12}$合金在$2\theta$=45°漫散峰的基础上有衍射峰, 说明合金中存在少量的非晶相, 合金$Fe_{83}Si_1Nb_2Si_2B_{12}$衍射峰较$Fe_{81}Si_1Nb_2Si_4B_{12}$更为明显, 说明$Fe_{83}Si_1Nb_2Si_2B_{12}$晶化程度较$Fe_{83}Si_1Nb_2Si_2B_{12}$更高, 晶粒尺寸也较后者大, $\alpha$-Fe(Si)相晶体结构完整性也较后者高; 当合金中的Fe含量提高到85%时, 所制备的合金中不仅有$\alpha$-Fe(Si)相析出, 还伴随第二相($Fe_2B$和$Fe_3B$等)的析出, 说明Fe含量过高时, 所制备的合金晶化现象严重, 第二相晶粒的形成和长大均不利于单一纳米晶合金的制备, 同时也会对纳米晶合金的磁学性能造成不利的影响。

图6为$Fe_{(79+x)}Cu_1Nb_2Si_{(6-x)}B_{12}$($x$=0, 2, 4)三种合金的透射电镜照片。由图可以看出, 这三种合金薄带的微观结构均为典型的非晶/纳米晶双相结构, 明场像中的黑色小颗粒为析出的$\alpha$-Fe(Si)纳米晶相, 灰白色为非晶基体, 非晶基体上均匀弥散分布$\alpha$-Fe(Si)纳米晶相, 并且随着Fe含量的升高$\alpha$-Fe(Si)纳米晶相越来越密集, 说明合金中析出的纳米晶体积分数随着Fe含量的升高而增大, $\alpha$-Fe(Si)纳米晶的平均晶粒尺寸明显增大, 纳米晶所占的百分比也明显增大; 透射电镜标尺测量三种合金薄带中析出的纳米晶颗粒大小分别约为10 nm、20 nm和30 nm左右。

表3为上述8种合金薄带在VSM测量下所得到的各磁性参数。图7为在$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$合金基础上逐步提高Fe含量所制备的各Fe-Cu-Nb-Si-B合金的$M_s$和$H_c$随Fe含量变化图。

由表3可知, 随着Fe含量的提高, 合金的$B_s$在$Fe_{74}Cu_1Si_{13}B_9Nb_3$的基础上均得到较大提高, 当合金中Fe含量高于80%时, 其$B_s$均在180 emu/g以上, 较Fe含量在74%时提高了11%以上。其中, $Fe_{80}Cu_1Nb_3Si_7B_9$、$Fe_{81}Cu_1Nb_2Si_4B_{12}$、$Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$ 3种合金成分不仅具有180 emu/g以上的饱和磁化强度$M_s$, 而且其矫顽力$H_c$在2Oe−9Oe之间, 合金的矫顽力较小, 因此这3种非晶/纳米晶合金具有良好的软磁性能。

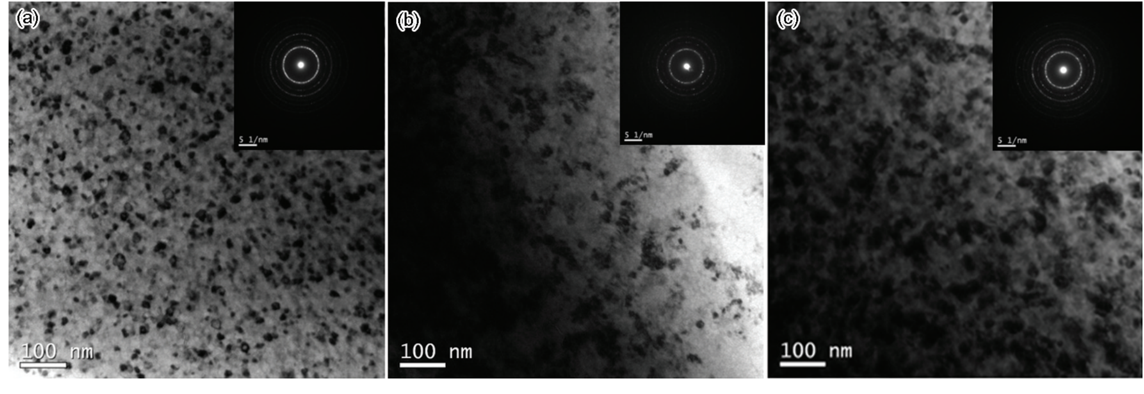



**图6** 合金薄带的TEM像

**Fig.6** TEM pictures on alloys of (a) $Fe_{79}Cu_1Nb_2Si_6B_{12}$, (b) $Fe_{81}Cu_1Nb_2Si_4B_{12}$, (c) $Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$

**表3** 高Fe含量Fe-Cu-Nb-Si-B系合金的磁性参数

**Table 3** Magnetic parameters of high Fe content FeCuNbSiB alloys

| Sample | $M_s$(emu/g) | $H_c$(Oe) | $M_r$(emu/g) |
|---|---|---|---|
| $Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ | 162.69 | 2.14 | 14.00 |
| $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{11}B_9$ | 170.10 | 2.30 | 16.52 |
| $Fe_{78}Cu_1Nb_3Si_9B_9$ | 175.14 | 2.30 | 17.03 |
| $Fe_{79}Cu_1Nb_2Si_6B_{12}$ | 177.58 | 2.21 | 11.48 |
| $Fe_{80}Cu_1Nb_3Si_7B_9$ | 181.21 | 6.27 | 25.45 |
| $Fe_{81}Cu_1Nb_2Si_4B_{12}$ | 184.16 | 2.83 | 16.34 |
| $Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$ | 188.37 | 9.73 | 40.26 |
| $Fe_{85}Cu_1Nb_2Si_2B_{10}$ | 185.20 | 94.757 | 77.64 |

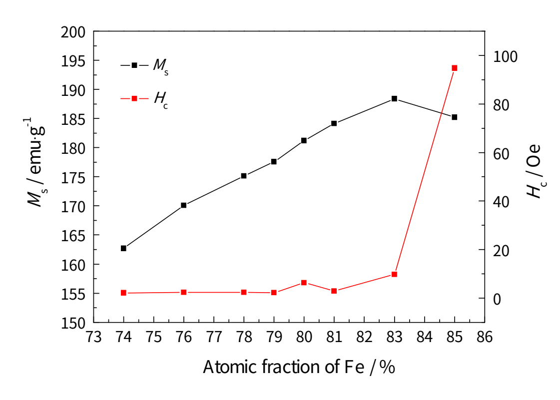



**图7** Fe-Cu-Nb-Si-B系合金的$B_s$和$H_c$随Fe含量变化图

**Fig.7** Relation of $B_s$ and $H_c$ with Fe content of FeCuNb-SiB alloys

由图7可知, 随着Fe含量的提高, 合金的$M_s$呈先增大后减小趋势, 在Fe含量为83%时达到最大, 其$M_s$为188.37 emu/g, 当Fe含量为85%时, 其$M_s$又有所降低。这主要是因为, 合金的饱和磁化强度$M_s$为组织和结构的不敏感量, 与铁磁性相含量密切相关, 当Fe含量升高时, 合金中铁磁性相增多, 合金的饱和磁化强度增大, 当Fe含量为85%时, 合金中有非铁磁性杂相$Fe_2B$、$Fe_3B$析出, 减弱了磁性原子间的铁磁交换作用使合金$M_s$降低。根据文献[14]知, 合金的$B_s=B_{scr}V_{cr}+B_{sam}V_{am}$, 式中$B_{scr}$、$V_{cr}$、$B_{sam}$、$V_{am}$分别为纳米晶相和晶间非晶相的饱和磁感和体积分数。一般来说, 合金的非晶相中含有较多的类金属元素, 它的$B_{sam}$较小, 因此合金的$B_s$主要受到纳米晶相$B_{scr}$的影响, 根据前述XRD和TEM分析, 随着Fe含量的提高, 合金的非晶形成能力减弱, 合金中析出更多的纳米晶, 纳米晶体积分数$V_{cr}$增大, 因此合金的$M_s$相应增大。

此外, 由表3和图7还可以看出, 合金的矫顽力$H_c$随Fe含量升高而逐渐上升, 当Fe含量小于83%时, $H_c$缓慢增加; 当Fe含量大于83%后, $H_c$急剧增加; 当Fe含量为85%时, 合金的$H_c$很大, 其软磁性能严重恶化。这主要是因为, 合金的矫顽力为组织和结构的敏感量, 受合金内部微观结构的影响较大。根据Herzer铁磁交换耦合模型[11], 对于纳米晶合金而言, 当纳米晶晶粒尺寸足够小时, 合金的矫顽力$H_c$正比于其晶粒直径$D$。因此, 随着Fe含量的升高, 合金非晶形成能力降低, 析出纳米晶晶粒尺寸增大, 因此其$H_c$呈增大趋势, 而当Fe含量为85%时, 其$H_c$急剧增大。

### 2.3 Nb元素的添加对高Fe含量合金磁性的影响

由上述分析可知, $Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$合金的微观结构为典型的非晶/纳米晶双相结构, 其纳米晶晶粒尺寸约为30 nm左右, 其饱和磁化强度$M_s$高达188.37 emu/g, 矫顽力$H_c$约为9.73 Oe, 其矫顽力偏大。根据前述可知, Nb元素的添加可提高合金的非晶形成能力, 且具有细化晶粒的作用。因此, 在$Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$合金的基础上, 通过提高Nb元素含量进一步优化其软磁性能, 并制备了$Fe_{82}Cu_1Nb_3Si_2B_{12}$、$Fe_{81}Cu_1Nb_4Si_2B_{12}$和$Fe_{80}Cu_1Nb_5Si_2B_{12}$三种合金。

图8为所制备这三种合金的XRD图, 表4为提高Nb元素含量后所制备合金的磁性参数, 图9为所制备合金的$M_s$和$H_c$随Nb元素含量变化图。

由图8可知, $Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$在$2\theta$=45°和$2\theta$=65°有尖锐的衍射峰, 随着Nb含量的逐渐提高, 衍射峰明显宽化, 衍射峰强度明显降低, 逐渐向"漫散射峰"方向发展, 说明Nb元素的增加能够有效抑制快

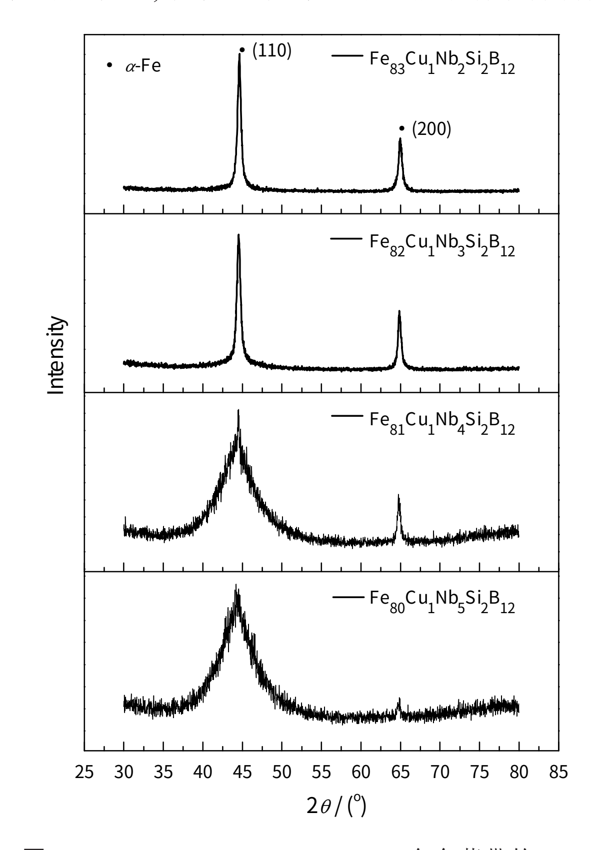



**图8** $Fe_{(83-x)}Cu_1Nb_{(2+x)}Si_2B_{12}$($x$=0, 1, 2, 3)合金薄带的XRD图

**Fig.8** XRD curves of $Fe_{(83-x)}Cu_1Nb_{(2+x)}Si_2B_{12}$($x$=0, 1, 2, 3)

**表4** $Fe_{(83-x)}Cu_1Nb_{(2+x)}Si_2B_{12}$($x$=1, 2, 3)合金薄带磁性参数

**Table 4** Magnetic parameters of $Fe_{(83-x)}Cu_1Nb_{(2+x)}Si_2B_{12}$($x$=1, 2, 3)

| Sample | $B_s$(eum/g) | $H_c$(Oe) | $M_r$(emu/g) |
|---|---|---|---|
| $Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$ | 188.37 | 9.73 | 40.26 |
| $Fe_{82}Cu_1Nb_3Si_2B_{12}$ | 185.42 | 8.56 | 43.49 |
| $Fe_{81}Cu_1Nb_4Si_2B_{12}$ | 183.77 | 2.42 | 19.72 |
| $Fe_{80}Cu_1Nb_5Si_2B_{12}$ | 179.56 | 1.96 | 18.78 |

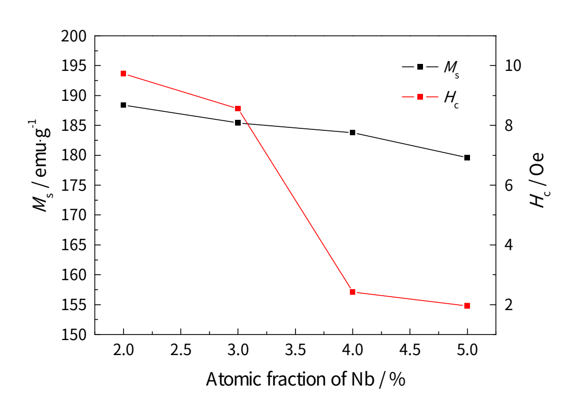



**图9** $Fe_{(83-x)}Cu_1Nb_{(2+x)}Si_2B_{12}$($x$=1, 2, 3)合金的$B_s$和$H_c$随Nb含量变化图

**Fig.9** Changing curves of $B_s$ and $H_c$ with Nb content of $Fe_{(83-x)}Cu_1Nb_{(2+x)}Si_2B_{12}$($x$=1, 2, 3)

淬合金薄带中晶化相的析出, 提高合金的非晶形成能力。另外, 通过对这三种合金薄带进行TEM分析可知, 所制备合金薄带的微观结构为典型的非晶/纳米晶双相结构, 其纳米晶晶粒尺寸分别为32, 26, 20 nm左右, 说明Nb元素具有细化晶粒的作用。

由表4和图9可知, 随着Nb含量的升高和Fe含量的降低, 合金的饱和磁化强度$M_s$略有降低, 其$M_s$由$Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$合金的188.37 emu/g降低到$Fe_{80}Cu_1Nb_5Si_2B_{12}$合金的181.21 emu/g; 而合金的矫顽力$H_c$会随着Nb含量的提高而显著降低, 由$Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$的9.73 Oe降低到$Fe_{80}Cu_1Nb_5Si_2B_{12}$的1.96 Oe。因此, Nb能显著降低合金的矫顽力。

此外, 文中所制备的$Fe_{81}Cu_1Nb_4Si_2B_{12}$合金的$M_s$高达183.77 emu/g, 而$H_c$仅为2.42Oe, 同样具有良好的软磁性能。

## 3 结 论

1. 成功制备了$Fe_{74}Cu_1Zr_3Si_{13}B_9$、$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$两种非晶态合金, 合金存在较明显的玻璃转变温度和较宽的过冷液相区, 添加Zr、Nb元素合金的初始晶化温度和晶化峰值温度均明显升高, Zr、Nb能提高Fe-Si-B系合金的非晶形成能力和热稳定性。

2. 通过提高Fe含量, 成功制备出$Fe_{80}Cu_1Nb_3Si_7B_9$、$Fe_{81}Cu_1Nb_2Si_4B_{12}$、$Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$、$Fe_{81}Cu_1Nb_4Si_2B_{12}$四种软磁性能优异的非晶纳米晶合金, 其饱和磁化强度均在180 emu/g以上, 矫顽力在2-9 Oe之间, 并且Fe含量在80%-83%之间时, 合金的综合软磁性能较好。

3. 高Fe含量合金$Fe_{83}Cu_1Nb_2Si_2B_{12}$中提高Nb元素含量, 纳米晶晶粒尺寸明显减小, 合金的$H_c$明显减小, 因此Nb元素能改善合金的软磁性能。

## 参 考 文 献


1 QI Ruilei, TONG Hui, YAN Mi, Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe73.5Cu1Nb3-*x*Ti*x*Si13.5B9 (*x*=0, 1, 2, 3) powders, Rare Metal Materials and Engineering, **41**(3), 510(2012)
(亓瑞磊, 童 辉, 严 密, Fe73.5Cu1Nb3-*x*Ti*x*Si13.5B9(*x*=0, 1, 2, 3)合金粉的结构与磁性, 稀有金属材料与工程, **41**(3), 510(2012))

2 Suryanarayana C, Inoue A, Iron-based bulk metallic glasses, International Materials Reviews, **58**(3), 131(2013)

3 Chen F G, Wang Y G, Miao X F, Hong H, Bi K, Nanocrystalline Fe83P16Cu1 soft magnetic alloy produced by crystallization of its amorphous precursor, Journal of Alloys and Compounds, **549**(5), 26 (2013)

4 Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K, Magnetic properties of nanocrystalline alloy Fe-Si-B, J. Appi. Phys., **64**, 6040(1988)

5 ZHANG Yanzhong, High- frequency magnetic properties ofnanocrystalline$Fe_{67.9}Cu_{0.5}Nb_{0.6}Cr_3V_1Si_{14}B_{13}$alloy with high initial permeability, Metallic Functional Materials, **10**(3), 125(2003)
(张延忠, 导磁纳米晶$Fe_{67.9}Cu_{0.5}Nb_{0.6}Cr_3V_1Si_{14}B_{13}$合金的高频磁性能, 金属功能材, **10**(3), 125(2003))

6 Yoshizawa Y, Magnetic properties and application of nanostructured soft magnetic materials, Scripta Materialia, **44**(8- 9), 1321 (2001)

7 Jiao Z B, Li H X, Wu Y, Gao J E, Wang S L, Yi Seonghoon, Lu Z P, Effects of Mo additions on the glass-forming ability and magnetic properties of bulk amorphous Fe-C-Si-B-P-Mo alloys, Science China Physics, Mechanics and Astronomy, **53**(3), 430(2010)

8 XIAO Li, ZHANG Ke, HUA Zhong, Yao Bin, Effects of boron content on crystallization formability and magnetic properties of $Fe_{91-x}Zr_5B_xNb_4$ amorphous alloys, Acta Metallurgica Sinica, **41**(2), 203(2005)
(肖 利, 张 可, 华 中, 姚 斌, 硼含量对Fe-Zr-B-Nb非晶合金的晶化、形成能力和磁性的影响, 金属学报, **41**(2), 203(2005))

9 DONG Lirong, ZHANG Liwen, ZUO Bin, YU Wanqiu, HUA Zhong, Influences of Nb addition on the glass forming ability and magnetic properties in Fe- Y- B alloy, Electronic Components and Materials, **32**(6), 53(2013)
(董丽荣, 张立文, 左 彬, 于万秋, 华 中, Nb添加对Fe-Y-B合金非晶形成能力和磁性的影响, 电子元件与材料, **32**(6), 53(2013))

10 ZHANG Yanan, WANG Youjun, KONG Lingti, LI Jinfu, Influence of Y additation on the glass forming ability and soft magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy, Acta Phys. Sin., **61**(15), 157502 (2012)
(张亚楠, 王有骏, 孔令体, 李金富, Y对Fe-Si-B合金非晶形成能力及软磁性能的影响, 物理学报, **61**(15), 157502(2012))

11 Herzer G, Grain structure and magnetism of nanocrystallineferromagnets, IEEE Transactions on Magnetics, **25**(5), 3327(1989)

